UNIVERSITÉ DE LAUSANNE — FACULTÉ DES SCIENCES
Institut de Chimie Minérale et Analytique

Les systèmes binaires cobalt–gallium et nickel–gallium. Étude comparée

RÉSUMÉ DE LA THÈSE

présentée
à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

par

PASCAL EGGIMANN
Ingénieur-chimiste EPFL

1975

ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE
1979

Imprimatur

Université de Lausanne
Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de

MM les Professeurs Pierre FESCHOTTE, directeur de thèse,
Klaus YVON, expert, et Georges BRUNISHOLZ, président du jury

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de

M. Pascal EGGIMANN, ingénieur-chimiste diplômé de l'EPFL

intitulée "Contribution à l'étude des diagrammes binaires Cobalt-Gallium et Nickel-Gallium"

Lausanne, le 4 juillet 1975

pour *Le doyen de la Faculté des Sciences:*
Prof. Georges BRUNIHOLZ, vice-doyen

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Journal of the Less-Common Metals, 63 (1974) 15 - 30

© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in the Netherlands

LES SYSTÈMES BINAIRES COBALT–GALLIUM ET NICKEL–GALLIUM — ÉTUDE COMPARÉE

P. FESCHOTTE et P. EGGIMANN

Institut de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Lausanne, 3, Place du Château, CH-1005 Lausanne (Suisse)

(Reçu le 17 janvier 1978)

Résumé

Les systèmes binaires Co–Ga et Ni–Ga ont été repris par ATD, diffraction des rayons X, micrographie et microsonde électronique. Malgré la parenté des métaux Co et Ni, les deux diagrammes de phase obtenus avec Ga sont assez différents. Co–Ga donne deux phases intermédiaires seulement, CoGa très large (25 - 64,5 at.% Ga) et $CoGa_3$ étroite, alors qu'on trouve pour Ni–Ga six phases intermétalliques à fusion non congruente: $NiGa_3$, Ni_5Ga_3, Ni_3Ga_2, Ni_3Ga_4, Ni_2Ga_3 et $NiGa_4$, ainsi que la phase NiGa à fusion congruente, la seule qui soit analogue à CoGa par sa structure (CsCl) et son point de fusion (1215 °C). Les raisons possibles de cette dissemblance des deux systèmes ont été étudiées.

Summary

The binary systems Co–Ga and Ni–Ga have been reexamined in detail by DTA, X-ray diffraction, micrography and X-ray microprobe analysis. The two phase diagrams are quite different. Co–Ga gives only two intermediate phases, CoGa (from 25 to 64,5 at.% Ga) and $CoGa_3$ over a very narrow range, whereas for Ni–Ga six intermetallic phases are present with incongruent melting, $NiGa_3$, Ni_5Ga_3, Ni_3Ga_2, Ni_3Ga_4, Ni_2Ga_3 and $NiGa_4$ and one (NiGa) with congruent melting, the only one similar to CoGa with respect to its CsCl structure and melting point (1215 °C). The possible reasons for such large differences in the two systems are discussed.

1. Introduction

Les systèmes binaires Co–Ga and Ni–Ga sont connus par un certain nombre de travaux antérieurs. Ils diffèrent sensiblement par le nombre et la nature des phases intermédiaires qui les caractérisent. Afin d'établir une com-

paraison plus précise, nous avons repris l'ensemble de ces deux diagrammes à l'aide d'une trentaine d'alliages pour chaque système, en utilisant les possibilités analytiques plus précises que peuvent fournir la microsonde et le calcul des paramètres cristallins par ordinateur.

Nous nous proposons ensuite de comparer ces deux diagrammes dans le cadre d'une étude plus systématique, pour tenter d'expliquer une telle différence de réactivité entre Co et Ni vis-à-vis du gallium.

2. Travaux antérieurs

2.1. Système nickel–gallium

Il est connu dans ses grandes lignes depuis les travaux de Hellner et Laves [1, 2] établis par analyse thermique, microscopie et diffraction X. La solubilité de Ga dans Co est indiquée comme étant constante, soit 28 at.% Ga jusqu'à 1200 °C et six phases sont décelées: Ni_2Ga (structure A6) étroite à 36 at.% Ga, décomposée au dessus de 685 °C, Ni_3Ga_2 étroite, changeant de structure cristalline à 685 °C (transformation cependant distincte de la précédente), NiGa dont le domaine d'homogénéité s'élargit notablement avec la température, jusqu'à 900 °C; la fusion congruente est décelée à 1220 °C. Du côté riche en gallium, Ni_2Ga_3 hexagonale, étroite, fond à 895 °C et enfin $NiGa_4$ dès 252 °C, toutes deux par fusion péritectique.

Il manquait dans ce travail la phase Ni_3Ga découverte ensuite par Pearson [3 - 5] comme étant une surstructure ordonnée de la solution solide.

La zone médiane du diagramme encore assez incertaine a conduit Michel [6] a reprendre par mesures de susceptibilité magnétique la transformation affectant Ni_3Ga_2 et trouvée par cette méthode à 675 °C. Un doute a été alors émis sur l'existence de Ni_2Ga, du fait qu'à 38 at.% Ga, les raies de diffraction X sont indexables selon une surstructure de type NiAs avec a = 2 × 3,992 Å et c = 4,960 Å. Un peu plus tard, Bhan et Schubert [7] ont trouvé dans le domaine attribué à Ni_2Ga une structure Ni_5Ga_3 du type Pt_5Ga_3 orthorhombique. Enfin dans le domaine central, Ellner [8] a mis en évidence une phase nouvelle Ni_3Ga_4 dérivant de NiGa par surstructure: il trouve par analyse thermique qu'elle se décompose à 528 °C en formant NiGa riche en Ga (54 at.%) et Ni_2Ga_3. La complexité cristallographique de cette zone ressort encore des travaux de Ellner *et al.* [9] concernant le domaine d'existence de Ni_3Ga_2, enfin de Ellner [10] et Donaldson et Rawlings [11] toujours dans la région NiGa. Le Tableau 1 résume ces travaux cristallographiques en incluant nos mesures paramétriques et les domaines d'existence trouvés. Par ailleurs, une récente étude thermochimique de Predel *et al.* [12] sera utilisée dans la discussion.

2.2. Système cobalt–gallium

Les premiers travaux remontent à 1952 avec la publication de Köster et Horn [13] décrivant la solubilité du gallium dans le cobalt. Puis Esslinger et Schubert [14] explorent par diffraction X la structure CsCl de la phase

TABLEAU 1

Résumé des phases étudiées dans Ni–Ga

Phase	Paramètres cristallins			Domaine d'existence (at.% Ga) (à la température °C)	Remarques
	Travaux antérieurs (Å)	Réf.	Trouvé dans ce travail (Å)		
Ni_3Ga	a = 3,585	[4, 5]	3,585 ± 0,001 pour 26 at.% Ga	23–29,5 at.% Ga (600°)	Surstructure de Ni de type $AuCu_3$
Ni_5Ga_3	a = 7,53 b = 6,77 c = 3,77	[7]	7,510 ± 0,004 6,708 ± 0,003 3,753 ± 0,001	36,5–38 (600°)	Phase difficile à obtenir bien cristallisée
Ni_3Ga_2	a = 4,00 c = 4,98 c/a = 1,25	[2]	3,995 ± 0,003 4,980 ± 0,004 1,246	38–41 (750°)	$t < 790°$:forme à haute température de la phase $Ni_{13}Ga_9$; monoclinique, β = 35,88°, a = 13,822, b = 7,894, c = 8,478 Å [9]
NiGa	a = 2,88	[2]	2,887 ± 0,002	47–55 (600°)	Maille cubique (à 50 at.% Ga)
Ni_3Ga_4	a = 11,41	[8]	–	Stoechiométrique ou < 1 at.% (500°)	Surstructure cubique (CsCl) de NiGa, non stoechiométrique
Ni_2Ga_3	a = 4,06 c = 4,90 c/a = 1,21	[2]	4,054 ± 0,001 4,882 ± 0,002 1,204	59,5–60 (600°)	Maille hexagonale type Ni_2Al_3 avec très faible substitution de Ga par Ni
$NiGa_4$	a = 8,406	[2]	8,424 ± 0,0003	Stoechiométrique (200° — recuit 18 j.)	Réseau lacunaire, difficile à obtenir

CoGa. Le premier travail d'ensemble est dû à Schubert et ses collaborateurs [15] qui situent la fusion de la phase CoGa vers 1207 °C et mettent en évidence une phase $CoGa_3$ étroite à fusion péritectique vers 838 °C. Enfin Luo et Duwez [16] confirment par des mesures de diffraction X sur le composé CoGa que la structure cubique A2 est bien caractérisée par un maximum de son paramètre a = 2,88 Å à la composition stoechiométrique (50 at.% Ga).

Dans le domaine thermochimique, deux études sont à signaler: celle de Katayama [17] ainsi que celle de Predel et Vogelbein [18].

3. Partie expérimentale

Les métaux utilisés ont tous la pureté 99,99%: éponge de cobalt (Koch-Light), poudre de nickel (Fluka) et gallium en billes débitées du lingot par fusion et recristallisation sous acide sulfurique N (Alusuisse-France). Les alliages sont protégés de toute oxydation par l'argon pur à 99,99 vol.% contenant au plus 80 ppm d'azote, 3 ppm d'oxygène et 0,5 mg d'eau par m^3.

Les alliages sont préparés dans des creusets d'alumine chauffés par induction par l'intermédiaire d'un mince tube de graphite, comme dans les études antérieures [19]. La synthèse, suivie par un thermocouple Pt–PtRh 10% gainé d'alumine, donne un notable dégagement de chaleur vers 500 - 600 °C; il est également possible de l'effectuer directement dans le petit creuset servant à l'ATD, pour de moindres quantités d'alliage (0,5 g). Tous les essais soumis à l'ATD sont au préalable recuits en tube de silice scellé sous vide, soit afin d'homogénéiser l'alliage, soit pour favoriser la stabilisation des structures qui n'existent qu'aux basses températures (système Ga–Ni) et permettre la construction des paliers de Tammann. Ces recuits sont maintenus selon des durées variant entre 1 mois (400 - 600 °C), 15 jours (600 - 800 °C) et 4 jours à 1000 °C.

L'analyse thermique, faite selon un programme de chauffe reproductible et linéaire, permet d'observer avec une bonne précision (± 2 °C) et sans retards à la transformation, tous les effets thermiques comparés à des étalons: fusion de métaux purs tels que Sn, Zn, Al, Ag, Au (Adamel-type ATD 67). L'analyse par diffraction X permet des mesures paramétriques précises grâce au programme mis à notre disposition par le laboratoire de cristallographie aux rayons X de l'Université de Genève. De plus le calcul du spectre théorique des structures connues permet une indexation rapide des raies obtenues.

Par métallographie et mesures à la microsonde électronique (type EMX de ARL) selon des méthodes de correction déjà signalées [19 - 20], on peut déterminer de *visu* et doser sur place les phases complexes apparues en particulier dans le système Ni–Ga.

Enfin des mesures de résistivité électrique à température ordinaire permettent de déterminer avec précision (± 0,1 °C) la température de fusion péritectique de la solution solide riche en gallium. Cette phase liquide fondant vers 30 °C est facile à éliminer par centrifugation, pour isoler des cristaux de $NiGa_4$ et $CoGa_3$.

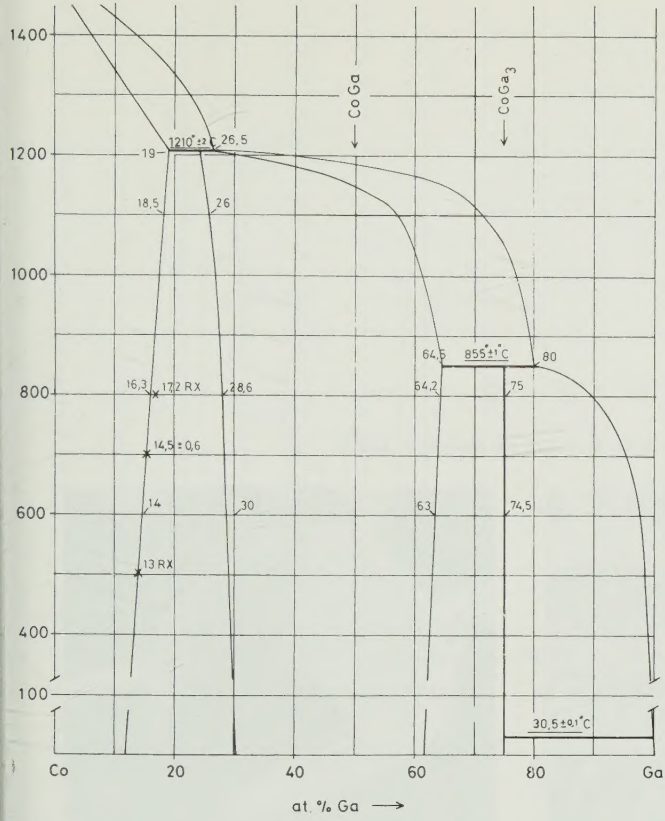


Fig. 1. Diagramme de phase Co–Ga d'après le présent travail.

4. Résultats

4.1. Système Co–Ga

La Fig. 1 donne une vue d'ensemble du diagramme tel qu'il résulte des mesures concordantes d'analyse thermique, de microsonde et de paramètres cristallins.

Lors de la synthèse de tous les alliages, il se forme tout d'abord, dès 480 °C, la phase $CoGa_3$. L'excès de cobalt non combiné ne réagit qu'à partir de 855 °C, température à laquelle $CoGa_3$ disparaît, de sorte que l'ATD révèle successivement le pic endothermique ($CoGa_3$ décomposé) et un pic exothermique associé à la réaction du liquide riche en gallium avec le cobalt en excès, ceci pour des alliages contenant globalement moins de 75 at.% Ga; l'apparition de la phase CoGa n'est donc possible qu'au dessus de 855 °C dans les opérations de synthèse, mais elle reste ensuite stable jusqu'aux températures ordinaires.

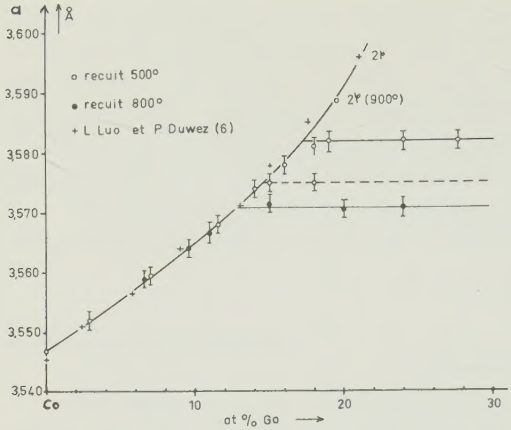
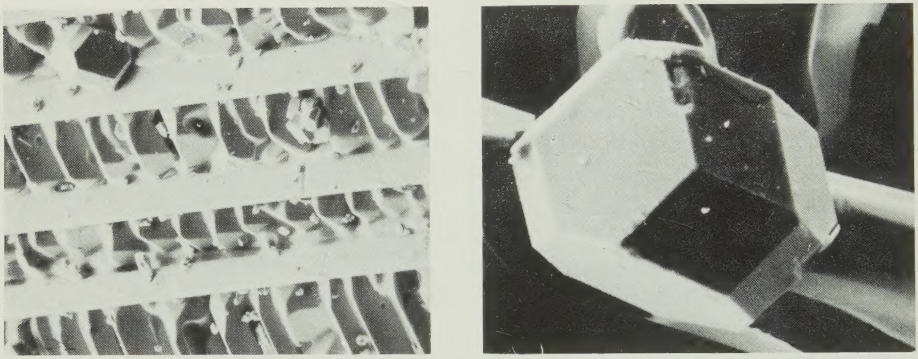


Fig. 2. Dimension de la maille a de la solution solide α–Co.



(a) (b)

Fig. 3. Monocristaux de $CoGa_3$ préparé par centrifugation de la phase gallium vers 50 °C (microscopie de balayage).

La Fig. 2 montre pour la maille élémentaire a de la solution solide α riche en cobalt une déviation négative à la loi de Végard, qu'on n'observe pas pour le nickel dissolvant du gallium.

Le liquidus dans la région centrale montre que la phase CoGa se forme de manière péritectique en dessous de 1210 °C, ce qui est confirmé par sa frontière du côté riche en cobalt. Mais il s'en faut de très peu que la fusion devienne congruente, comme on l'observe pour NiGa.

Les rayons X et la microsonde confirment l'existence des deux seules phases CoGa et $CoGa_3$. Cette dernière donne facilement des monocristaux par centrifugation du gallium (Figs. 3(a) et 3(b)).

4.2. Système Ni–Ga

Les résultats sont ici encore reportés dans leur ensemble sur la Fig. 4. L'analyse thermique ne donne des paliers reproductibles de décomposition que lors du chauffage (Ni_3Ga à 1212 °C, Ni_5Ga_3 à 741 °C, Ni_3Ga_2 à 949 °C,

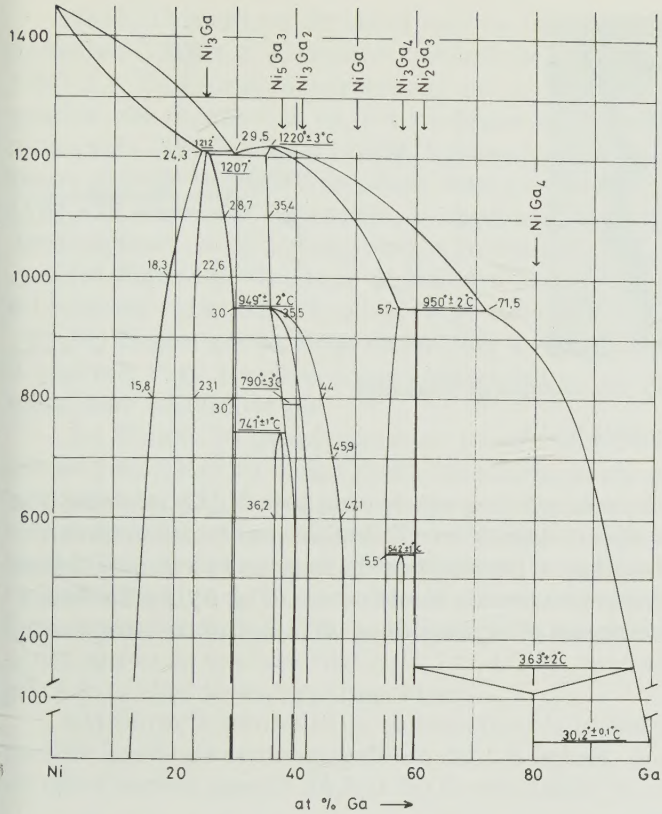
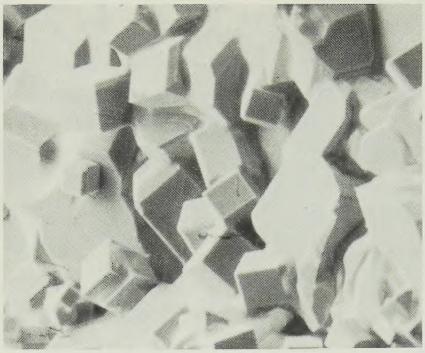


Fig. 4. Diagramme de phase Ni–Ga d'après le présent travail.

Ni_3Ga_4 à 542 °C, Ni_2Ga_3 à 950 °C, enfin $NiGa_4$ à 358 °C), la surfusion ou le retard à la transformation expliquant sans doute des valeurs plus basses trouvées systématiquement par Hellner [2, 8]. De ce fait, les deux transformations observées par ce dernier à 685 °C se distinguent maintenant en un palier de décomposition de Ni_5Ga_3 (741 ± 1 °C) et une transformation allotropique de Ni_3Ga_2 (beaucoup moins nette à l'ATD, pic étalé) vers 790 ± 3 °C. On remarquera que les phases riches en nickel Ni_5Ga_3 et surtout NiGa augmentent leur teneur maximale en nickel quand la température s'accroît, alors que les composés Ni_3Ga_4, Ni_2Ga_3 et $NiGa_4$ plus étroits et même stoechiométriques, pour ce qui est des deux derniers, conservent le même domaine d'existence jusqu'à la température de décomposition.

L'étude de ce diagramme n'est plus possible à la microsonde au delà de 60 at.% Ga, du fait que les alliages très fragiles sont impossibles à polir. Mais l'étude du paramètre cristallin de $NiGa_4$ dans des alliages situés de part et d'autre de la composition théorique n'a pas montré de variation décelable de la maille élémentaire, caractérisée par une maille complexe (laiton β) de côté a = 8,424 Å (Tableau 1). Des monocristaux de cette phase ont été obtenus par centrifugation de la solution liquide riche en gallium (Fig. 5).



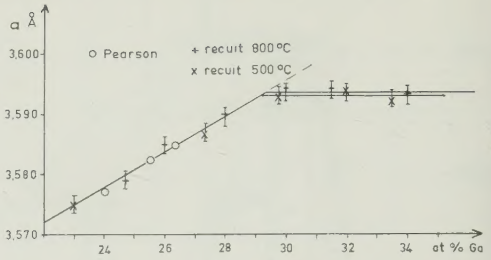


Fig. 5. Monocristaux de $NiGa_4$ (microscopie de balayage).

Fig. 6. Variation de la maille *a* dans Ni_3Ga.

L'étude aux rayons X de la solution solide ordonnée Ni_3Ga, montre que le paramètre *a* de la maille élémentaire s'accroît linéairement avec la teneur en gallium, ceci en bon accord avec les résultats de Pearson [4] et que la frontière du côté riche en Ga varie peu avec la température (Fig. 6). Le Tableau 1 résume les mesures paramétriques effectuées dans ce travail et les compare à la littérature existante.

5. Discussion

5.1. Diagrammes de phase

La présente étude confirme dans leurs grandes lignes les travaux antérieurs, précisant toutefois les températures de transformation des phases intermédiaires, particulièrement pour le système Ni–Ga. Grâce au calcul par ordinateur des paramètres cristallins et de leur variation en fonction de la composition, grâce aussi à la mesure directe par microsonde des frontières de phase obtenues après recuits prolongés, il est possible de faire plusieurs remarques.

(1) La fusion non congruente de $CoGa_3$, vers 855 °C, est un peu plus haut que la valeur indiquée par Schubert (838 ± 10 °C). La phase ne présente pas d'écart décelable à la stoechiométrie. Elle a pu être isolée en monocristaux quadratiques grâce à la centrifugation sous vide de la phase gallium restée liquide (Fig. 3).

(2) La phase CoGa, avec un solidus beaucoup plus haut que signalé précédemment, est déduit du pic de cristallisation relativement étroit obtenu en ATD de 30 à 55 at.% Ga. Les enregistrements répétés confirment que la fusion de CoGa n'est pas congruente, comme celle de NiGa, dans la zone de composition 35 at.% Ga.

(3) La solubilité du gallium dans le cobalt solide varie régulièrement de 13 at.% Ga à 500 °C jusqu'à 19 at.% Ga vers 1200 °C, en bon accord avec un récent travail de Friedler *et al.* [21] sur le ternaire Co–Ga–B.

(4) Si l'accord est excellent avec les résultats de [2] et [4] pour la fusion de NiGa à 1220 ± 3 °C et pour l'eutectique formé avec la phase Ni_3Ga à 1207 ± 3 °C, il n'est pas surprenant que les résultats concordants de la micrographie, des rayons X et de la microsonde sur des alliages recuits pendant un mois (400 - 600 °C) à 4 d (1000 °C) divergent sensiblement des travaux antérieurs pour les frontières de phase, bien que la disposition générale citée par [18] soit retrouvée. Par contre, le traitement thermique convenable conduit à des températures de transformation nettement plus élevées.

(a) Fusion péritectique de $NiGa_4$ à 363 °C et non 252 °C selon [2] : un tel écart est surprenant; la phase est stoechiométrique.

(b) Fusion péritectique de Ni_2Ga_3 à 950 °C et non 895 °C selon [2] : il pourrait s'agir ici aussi d'une contamination du gallium alors que notre métal titre 99,99% de Ga.

(c) Toutes les températures de transformation et de décomposition des phases plus riches en nickel sont systématiquement plus élevées que celles indiquées par [2], à cela près que l'écart diminue avec la teneur croissante en nickel des alliages, ce qui semble confirmer l'emploi par [2] d'un gallium impur. Des mesures très soignées donnent en particulier pour la transformation allotropique de Ni_3Ga_2, décelée de manière reproductible lors du chauffage, la température de 790 ± 3 °C, qu'il ne faut pas confondre avec la décomposition de la phase Ni_5Ga_3 à 741 ± 1 °C, facile à déceler par ATD grâce à un effet thermique important.

(d) Enfin la solubilité du gallium dans le nickel solide est très comparable à celle de ce même gallium dans le cobalt, sauf à haute température où elle s'accroît jusqu'à 24,5 at.% Ga vers 1200 °C.

5.2. Comparaison des deux systèmes Co–Ga et Ni–Ga et analogies avec les systèmes Co–Al et Ni–Al

Le travail expérimental entrepris a permis de vérifier la différence entre les deux systèmes binaires Co–Ga et Ni–Ga, alors que les propriétés très voisines du cobalt et du nickel permettraient d'attendre a priori des diagrammes comparables, tels qu'ils se rencontrent avec un même partenaire comme le zinc et dans une certaine mesure aussi avec le germanium et l'aluminium, éléments tous voisins du gallium dans le système périodique.

(1) Le système Co–Ga est dominé par une phase électronique du type laiton β (structure CsCl, concentration électronique 1,5) qui s'étend sur un très large domaine de composition compris entre 25 et 64,5 at.% Ga. Cette phase a fait l'objet d'études physiques assez détaillées. Ainsi Predel [18] trouve pour CoGa une chaleur de formation $\Delta H_s = -10$ kcal mol^{-1} très comparable, mais un peu inférieure à celle de $CoGa_3$ avec $\Delta H_s = -11$ kcal mol^{-1}. Ce fait explique la formation privilégiée de $CoGa_3$ lors de la synthèse de tous les alliages, même riches en nickel.

La phase CoGa tend à former comme CoAl une structure B2 (CsCl) désordonnée de composition Co_3Ga (Co_3Al) à haute température, que l'on retrouve également sous une forme beaucoup plus stable dans les composés Cu_3Al à fusion congruente et Cu_3Ga à fusion incongruente.

On devrait donc s'attendre à ce qu'il en soit de même pour Ni_3Ga et Ni_3Al, phases qui apparaissent effectivement dans les systèmes correspondants, mais avec une structure c.f.c. qui constitue une surstructure de la solution solide α de nickel. Le fait se produit également avec le platine, auquel le nickel ressemble par bien des aspects.

(2) Le système Ni–Ga montre de sérieuses perturbations structurales dans le domaine réservé à la phase NiGa aux températures élevées et les transformations s'accompagnent d'effets thermiques assez importants, très visibles en ATD. Des phases telles que Ni_5Ga_3 et Ni_3Ga_2 (cette dernière sous deux formes allotropiques) sont inconnues dans les systèmes Ni–Al et Co–Ga. On pourrait objecter qu'il s'en faut de faibles différences dans les valeurs de l'enthalpie libre de formation de ces composés, pour modifier complètement l'aspect du diagramme Ni–Ga. Cependant les chaleurs de formation ΔH_s bien connues pour toutes les phases du type CsCl en question s'ordonnent selon une loi simple qui suggère un même mécanisme de formation.

Soit en effet T_f la température de fusion de la phase B2 étudiée et T_{id} la température de fusion hypothétique de l'alliage de même composition considéré comme une solution solide idéale avec $T_{id} = (T_A + T_B)/2$ moyenne des températures de fusion des métaux A et B; on peut remarquer que toutes les phases électroniques de type laiton β s'ordonnent avec une bonne précision sur une même droite (Fig. 7) $T_f - T_{id}$ fonction de ΔH_s. En effet, l'écart $T_f - T_{id}$ rappelle en plus simple l'indice de stabilité introduit par Raynor [22] à propos des phases σ formées dans les alliages entre métaux de transition: il exprime simplement le fait que plus la chaleur de formation d'une phase de type laiton β est importante, plus son point de fusion ou de décomposition est élevé, ce qui traduit effectivement sa plus grande stabilité. A part les phases AuCd et AuZn d'existence très passagère dans les diagrammes d'équilibre libre correspondants, ces phases β s'alignent remarquablement

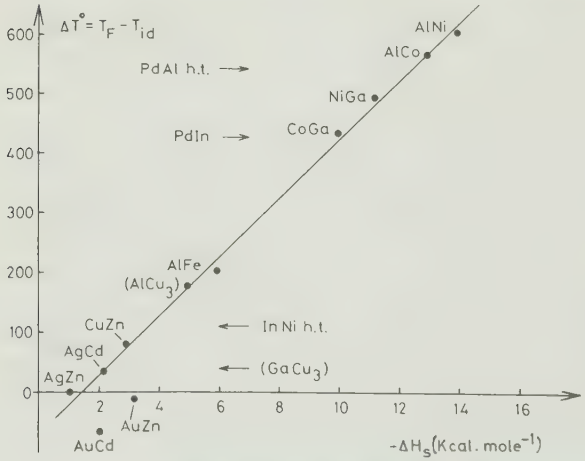


Fig. 7. Stabilité des phases électroniques de type β-laiton (T_f–T_{id}) en fonction de leur chaleur de formation ΔH_s.

bien sur une droite qui permet de prévoir par interpolation les chaleurs de formation ΔH_s des phases PdAl (h.t.) avec $\Delta H_s = -12{,}4$ kcal mol^{-1}, PdIn comparable à CoGa (-10 kcal mol^{-1}), InNi (h.t.) vers $-4{,}4$ kcal mol^{-1} et enfin Cu_3Ga comparable à AgCd ($-2{,}0$ kcal mol^{-1}).

A remarquer également que s'il existe bien d'autres phases intermétalliques de même structure CsCl [23], en particulier entre les métaux de transition situés de part et d'autre du chrome, qui lui n'en donne pas, seules les phases électroniques de Hume-Rothery suivent celle loi. Sont exclues par exemple de cette relation les phases PdAl (b.t.) et PtAl dont la structure est de type FeSi. La phase PdAl de haute température est également cubique centrée, de sorte que sa chaleur de formation devrait, selon la Fig. 7, se situer vers $\Delta H_s = -12$ kcal mol^{-1} et non à -22 kcal mol^{-1} qui correspond à la phase PdAl de structure FeSi, stable à basse température, seule connue du point de vue thermochimique.

Un autre aspect commun de ces phases électroniques du type laiton β est leur plus ou moins large domaine d'existence, les opposant aux autres phases intermétalliques de même structure, généralement beaucoup plus étroites, sinon stoechiométriques. Ce fait suggère que les phases électroniques se forment selon un mécanisme original qui peut être précisé grâce aux travaux de Wenger et Steinemann [24] sur les transferts de charges électroniques intra-atomiques dans les alliages de métaux de transition. La Fig. 8 résume les résultats de leurs mesures, par intégration de l'intensité d'émission X molle, du transfert des électrons d au sein de l'élément de transition T allié à l'aluminium, à défaut de résultats concernant le gallium. Nous verrons par la suite que l'analogie des propriétés des phases obtenues avec Ga et Al en présence de T autorise une telle comparaison. La fonction Δn_d (e$^-$) mesure l'augmentation ou la diminution du nombre d'électrons présents dans la bande 3d de l'élément T en fonction de la concentration de Al. On voit

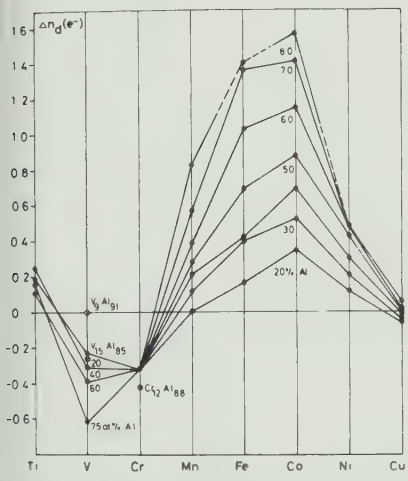


Fig. 8. Transferts de charges électroniques au sein de la bande 3d d'alliages de métaux de transition en fonction de leur teneur en aluminium (selon [24]).

immédiatement que pour Co, par exemple, le transfert aux dépens des électrons 4s est en gros proportionnel à la concentration en aluminium. Dans le cadre de la série des éléments de transition de type 3d, ce transfert passe par un maximum très net avec le cobalt, pour toutes les concentrations comparables en aluminium. Un tel transfert signifie que le cobalt est capable de s'adapter à l'influence de l'aluminium pour modifier en particulier son diamètre atomique en fonction de la concentration du partenaire, tout en maintenant la même structure cristalline. Tout autre est le comportement du nickel qui semble refuser le transfert de charge, particulièrement dans des alliages contenant plus de 50 at.% Al. Cela signifie une stabilisation des dimensions géométriques de l'atome et un manque de souplesse pour maintenir le réseau cubique centré. Effectivement le domaine d'existence de NiAl est beaucoup plus restreint que celui de CoAl, tout comme celui de NiGa (au maximum, de 35 à 57 at.% Ga) est plus étroit que celui de CoGa (au maximum, de 25 à 64,5 at.% Ga).

5.3. Mode de liaison intermétallique dans CoGa et NiGa

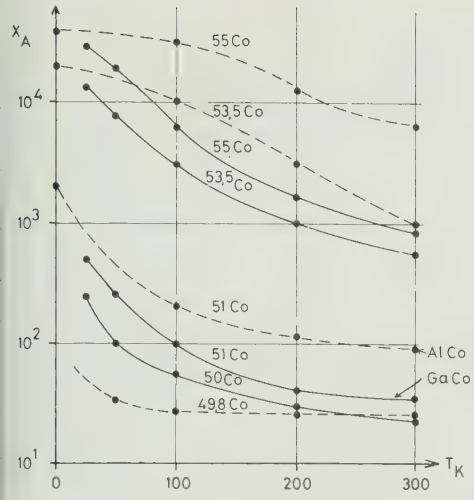
On sait par des mesures de résistivité électique [25] que les phases considérées se classent de la façon suivante à la composition idéale correspondant au réseau ordonné:

CoGa	CoAl	NiGa	NiAl
~ 100	50	35	10 ($\times 10^6$ Ω cm)

Compte tenu des valeurs de transfert de charge concernant CoAl et NiAl, on peut remarquer que les phases CoGa et CoAl ordonnées sont respectivement 3 et 5 fois moins bonnes conductrices que les phases CoAl et NiAl, ce qui implique un engagement plus fort des électrons 3d dans la liaison intermétallique. La substitution de Al ou de Ga par Co ou Ni provoque du reste une variation relative de ρ très semblable, typique des phases de substitution désordonnée, qui présentent un minimum aigu de ρ à la stoechiométrie.

Une autre manière de comparer les phases CoAl et CoGa, consiste à porter leur susceptibilité magnétique étudiée par [26] en fonction de la température. La Fig. 9 indique un comportement magnétique à basse température d'allure semblable, à cela près que l'atome de cobalt en excès dans le réseau normal cubique centré, responsable des propriétés magnétiques, semble plus fortement lié avec le gallium qu'avec l'aluminium. Cela expliquerait la diminution plus rapide de la susceptibilité en fonction de la température dans la phase $Co_{55}Ga_{45}$ que dans $Co_{55}Al_{45}$ par exemple, où les atomes de cobalt en excès par rapport à la stoechiométrie restent relativement indépendants.

La liaison plus forte du cobalt avec le gallium qu'avec l'aluminium se manifeste d'ailleurs aussi dans la solution solide α de gallium dans le cobalt, qui présente une déviation notoire à la loi de Végard (Fig. 2) non décelable dans la solution solide α–Ni.



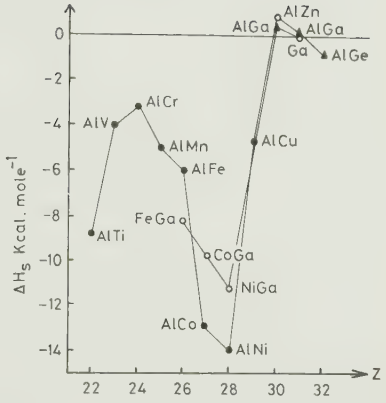


Fig. 9. Susceptibilité magnétique à basses températures des phases Co–Ga et Co–Al (selon [26]).

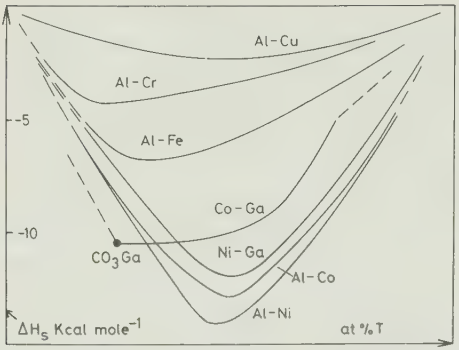
Fig. 10. Chaleurs de formation ΔH_s des alliages équiatomiques des métaux de transition avec Al et Ga (selon [12, 18]).

Le rapport entre le mode de liaison dans ces phases et leurs chaleurs de formation ΔH_s peut s'établir également en comparant les courbes de [24] (Fig. 8) et les chaleurs de formation ΔH_s de phases équiatomiques contenant Al (ou Ga) et un élément de transition, selon [12, 18] (Fig. 10). L'évolution comparée des deux courbes ΔH_s et Δn_d (e^-) en fonction de Z montre que le dégagement de chaleur observé est d'autant plus important, à composition égale, que le transfert de charges électroniques est grand. Ceci est par ailleurs confirmé par l'étude [24] du transfert de charges Δn_p des électrons 3p au sein de l'aluminium combiné, lequel est toujours positif, mais numériquement 5 - 6 fois plus faible que pour le cobalt ou le nickel.

On dispose avec le travail de [12, 18] sur les chaleurs de formation des phases CoGa et NiGa d'une donnée supplémentaire intéressante: ΔH_s pour les alliages Co–Ga passe par un maximum très peu prononcé à la composition $CoGa_3$, mais diminue très lentement dans la région de la phase CoGa, alors que dans le système Ni–Ga, le maximum de ΔH_s se situe beaucoup plus nettement vers 45 - 50 at.% Ga, c'est-à-dire à la composition NiGa (Fig. 11). Ce fait conduit, par analogie avec les données thermochimiques concernant Co–Al et Ni–Al, à penser qu'avec le gallium la série des éléments de transition 3d doit subir les mêmes transferts de charge, bien qu'avec une importance moindre, prévisible du fait des valeurs de ΔH_s plus faibles.

5.4. Aspect cristallographique

On sait depuis les travaux de [27] que les chaleurs de formation des aluminides de métaux de transition peuvent être reliées à la variation de la distance moyenne Al–T de l'aluminium avec le métal de transition, cette



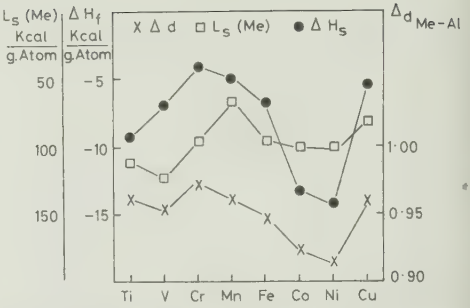


Fig. 11. Chaleurs de formation ΔH_s des alliages de l'aluminium et du gallium avec certains métaux de transition, en fonction de la composition (selon [18, 29]).

Fig. 12. Variation de la distance Al–métal de transition, chaleur de formation maximale ΔH_s et chaleur de sublimation L_{subl} du métal pur Me (selon [27]).

distance moyenne dispensant d'entrer dans les détails de la coordination au sein de structures parfois diverses. La Fig. 12 donne, selon [27], les résultats de la comparaison des chaleurs de formation maximales (peu différentes de ΔH_s pour $Al_{50}T_{50}$) et de la distance moyenne Al–T exprimée en contraction relative Δd_{Me-Al}, où Me représente le métal de transition. Le transfert de charges évoqué plus haut a pour effet structural de rapprocher les atomes Al ou Ga du partenaire de transition, ceci d'autant plus que la phase formée est plus stable. Mais il ne saurait s'agir d'une liaison à caractère covalent ou même ionique dans le cas de AlCo, AlNi ou GaCo, GaNi. En effet, les ordres de grandeur de la résistivité cités plus haut, correspondant à d'assez bons conducteurs, excluent complètement le caractère covalent. Il n'en n'est pas de même, pour citer un cas extrême, dans les alliages du gallium avec les métaux alcalins, ainsi que l'a montré [28]: la combinaison Na_5Ga_8 par exemple, possède une résistivité supérieure à 10^{-2} Ω cm, 1000 à 6000 fois plus élevée que celle du gallium liquide et du sodium solide respectivement, ce qui en fait un composé très voisin des semi conducteurs. Il est probable que les phases formées par le gallium avec les métaux du début de la série de transition (Sc, Ti, V) peut différents électrochimiquement du gallium, se rattachent elles aussi à la catégorie des bons conducteurs avec des liaisons typiquement métalliques.

6. Conclusions

En comparant les systèmes binaires Co–Ga et Ni–Ga non seulement par leurs diagrammes de phases, mais aussi par leurs propriétés électriques, magnétiques et thermochimiques, puis en généralisant cette comparaison avec les alliages homologues contenant de l'aluminium, on peut remarquer certains faits suivants.

(1) Malgré une chaleur de formation importante pour les phases AlCo, GaCo, AlNi et GaNi qui dominent les quatre diagrammes par leur stabilité et leur extension, on a toujours affaire à des composés électroniques à liaison métallique prononcée. De tels composés sont caractérisés essentiellement par d'importants transferts de charges électroniques au sein des bandes 3d (éléments de transition) et 3p (Al) ainsi que par analogie 4p (Ga), toujours aux dépens des électrons s de niveau énergétique voisin, mais sans mise en commun d'électrons. Dans ce cas, on peut considérer de tels réarrangements de type hybridation sd (élément de transition) ou sp (Al, Ga) comme la cause de la stabilité remarquable des phases considérées.

(2) En passant de l'aluminium au gallium, on remarque cependant la simplification des diagrammes du côté riche en gallium; aux phases Co_2Al_9, Co_4Al_{13}, $CoAl_3$ et Co_2Al_5 ne correspond qu'une seule phase $CoGa_3$ remarquablement stable (fusion 950 °C) si on la compare à $NiGa_4$ détruite dès 363 °C. La raison est à trouver dans la chaleur de formation très élevée de $CoGa_3$ qu'on ne retrouve pas dans cette région de compositions pour le système Ni–Ga. Le mécanisme de cette affinité particulière doit être cherché dans un transfert de charges analogue, sinon supérieur à celui du cobalt en présence de l'aluminium dans ce domaine de composition, alors que celui du nickel en présence de gallium devrait être logiquement encore plus faible que celui de l'aluminium, toujours à composition comparable. De telles considérations sont encore renforcées par la comparaison globale des chaleurs de formation de l'ensemble des alliages étudiés (Fig. 11).

Signalons enfin que l'existence de phases de type CsCl, relativement stables jusqu'à la composition Co_3Ga, Co_3Al et analogues à Cu_3Al et Cu_3Ag permet d'expliquer, du côté riche en métal de transition, l'absence des surstructures dérivant du métal de transition (type Cu_3Au) que l'on trouve avec Ni_3Al, Ni_3Ga et aussi Pt_3Al, Pt_3Ga et Pt_3In.

Remerciements

Ce travail a été effectué avec l'aide du Fonds National de la Recherche Scientifique Suisse auquel les auteurs expriment leur reconnaissance, ainsi qu'à M. G. Burri, pour ses mesures à la microsonde de l'Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Lausanne.

Références

1 E. Hellner et F. Laves, Z. Naturforsch. Teil A, 2 (1947) 177.
2 E. Hellner, Z. Metallkd., 41 (1950) 480.
3 W. B. Pearson, Nature (London), 173 (1954) 364.
4 W. B. Pearson et D. M. Rimeck, Canad. J. Phys., 35 (1957) 1228.
5 W. B. Pearson et L. T. Thompson, Canad. J. Phys., 35 (1957) 349.
6 W. Michel, Ann. Phys., II (1963) 321.

7 S. Bhan et K. Schubert, J. Less-Common Met., 17 (1969) 73.
8 M. Ellner, J. Less-Common Met., 19 (1969) 294.
9 M. Ellner, S. Bhan et K. Schubert, J. Less-Common Met., 19 (1969) 245.
10 M. Ellner, J. Less-Common Met., 48 (1976) 21.
11 A. Donaldson et R. Rawlings, Acta Metall., 24 (1976) 811.
12 B. Predel et W. Vogelbein, Thermochim. Acta, 12 (1975) 367.
13 W. Köster et E. Horn, Z. Metallkd., 43 (1952) 333.
14 P. Esslinger et K. Schubert, Z. Metallkd., 48 (1957) 126.
15 K. Schubert, H. L. Lucas et coll. Z. Metallkd., 50 (1959) 534.
16 H. L. Luo et P. Duwez, Canad. J. Phys., 41 (1963) 758.
17 I. Katayama, N. Kemori et Z. Kozuka, Trans. Jap. Inst. Met., 16 (1975) 423.
18 B. Predel et W. Vogelbein, Thermochim. Acta, 13 (1975) 133.
19 J.-D. Bornand et P. Feschotte, J. Less-Common Met., 29 (1972) 81.
20 P. Guex et P. Feschotte, J. Less-Common Met., 46 (1976) 101.
21 M. L. Fiedler, H. H. Stadelmaier et E. B. Snipes, Z. Metallkd., 68 (1977) 765.
22 G. V. Raynor, J. Less-Common Met., 35 (1974) 285.
23 M. V. Nevitt, dans: Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Metals, Interscience, 1963, p. 138.
24 A. Wenger et S. Steinemann, Helv. Phys. Acta, 47 (1974) 321.
25 Y. Yamaguchi, D. A. Kiewit, T. Aoki et J. O. Brittain, J. Appl. Phys., 39 (1968) 231.
26 V. Linse et E. Wachtel, Z. Metallkd., 64 (1973) 211.
27 O. Kubaschewski et G. Heymer, Trans. Farad. Soc., 56 (1960) 473.
28 E. Rinck et P. Feschotte, C. R. Acad. Sci., 251 (1960) 869.
29 R. Hultgren, P. Desai, D. Hawkins, M. Gleiser et K. Kelley, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 1973.